

## AIST has Developed Low-K Films Using Borazine-Silicon Polymer Material to Demonstrate Low Permittivity of 2.1 or Below

By Hideki KAME/ Editorial desk

Yuko UCHIMARU, Chief researcher, Environment conscious technology research Dept., AIST has successfully synthesized a network-structure polymer (Borazine-Silicon Polymer) in which borazine and silicon compounds are alternatively joining to each other. Application of the new product to interlayer insulating-film materials for multi-layer wiring use was studied in cooperation with Masami INOUE, Chief researcher, ASET. As a result, the fact that low permittivity of the new material does not exceed 2.1 is successfully demonstrated. Furthermore, the same material is used for the insulating-layer hard mask necessary for processing the low-K organic polymer material and, as a result, the possible realization of 2.7 in effective permittivity of the interlayer insulating film, which is necessary for processing.70 nm node, is also demonstrated.

Borazine, which is a six-member ring compound therein nitrogen atoms and boron atoms are alternatively joining to each other, serves as a raw material for boron nitride. Incidentally, silicon compound so called is the compound in which organic groups, oxygen atoms, nitrogen atoms and/or halogen atoms bind to the silicon atoms. Compounds used in this time are those called the siloxane or carbosilane.

As is well known, development of low-k films for the processes succeeding to 100 nm is moving ahead. Because of

weakness in thermal resistance and mechanical strength, however, those films involve a problem that integration with the peripheral processes must be studied thoroughly at the time of application to mass-production processes. Basically, it is urgently necessary to develop quality materials possible to sustain the integration with peripheral processes in addition to achievement of low-k materials.

The borazine-silicon polymer developed by AIST this time is a network-structure polymer in which borazine compounds and silicon compounds are alternatively joining to each other. It has been demonstrated that the polymer is capable to realize 2.1 or smaller low-k when being used for interlayer insulating films. Mechanical strength and thermal resistance are also reported to be sufficient enough to withstand the practical interlayer-insulating-film formation processes.

Furthermore, the polymer does not need any fluorocarbon gas, or a global greenhouse gas, for etching processes and therefore it is possible to realize the environmentally-friendly CFC-free semiconductor processes. Additionally, the polymer excels in electrical character, thermo stability and mechanical character required for the insulating-film material. It is also reported that the polymer bears the optical property having promise as an expectable optical material.

#### Low-k Permittivity of 2.1 or Less is Possible

AIST has developed a world's first network-structure polymer in which borazine compounds and silicon compounds are alternatively joining to each other. In cooperation with ASET, the borazine-silicon polymer developed by AIST has been formed into thin films to study the usefulness of the new material. As a result

of the cooperative work, it has been demonstrated that the polymer is able to indicate low-k characteristic of 2.1 or less which is useful for interlayer insulating films required for the third-generation semiconductors.

Excel in mechanical character, thermostability and optical property

The new material has been evaluated by using the nano-indentation method (one of methods for evaluating the mechanical characteristics by thrusting a small pin under a constant load against the film to be measured and, from the indentation of pin, by calculating the physical values, such as film hardness and elastic modulus.). Test results of 1.0G Pa in hardness and 15G Pa in elastic modulus indicates the mechanical characteristic endurable to practical use of the insulating film.

Additionally, the new material has been compared in thermal stability with polyimide, a typical heat-resistant polymer. The new material has the sufficiently-high stability of 1% weight reduction in the air at 405°C and 5% weight reduction at 564°C (by comparison, both of 1% and 5% weight reductions arise at four-hundred and tens of temperatures in the case of polyimide). Note: Weight reduction temperature is one of indexes used for indicating thermal stability - While feeding nitrogen gas or air and gradually heating up trace substance from room temperature to approximately 1000°C, a temperature is determined at which weight reduction reaches a predetermined value.

Furthermore, refractive index 1.46 (observed wavelength 633 nm) of the material indicates a value furthermore smaller than 1.51 of PMMA. Therefore, it is reported that the material is expected to

be applicable not only to insulating film but also to optical materials.

#### Useful for Organic-Insulating-Film Hardmask Material

The material is sufficiently small in etching rate for the plasma etching technique using hydrogen-nitrogen mixed gas. As compared with SILK (The Dow Chemical), which is one of typical organic polymer insulating film materials, the material demonstrates its etching rate seventh part or smaller of the SILK etching rate.

When the material is applied to organic insulating films and subjected to the etching test, it has been confirmed that the new material is useful also for the hard-mask material. Since the material is very low in permittivity in comparison with inorganic materials such as silica having permittivity 4 and also it does not require the use of CFC chemicals for etching gas, it is reported that the material is prospective not only as the insulating film, but also as the ideal hard-mask material.

#### Contributing to Realization of Eco-Friendly Processes

For the current Interlayer insulating film etching process, CFC chemicals large in global warming potential are used in great quantities. The realization of CFC-free interlayer insulating films and processes is the task of pressing urgency against global warming.

In that respect, it is demonstrated that the material can be etched at a practical rate of 4000 Å/min in chlorine gas. For the chlorine used for metal-wiring etching gas in the current process, retrieval technique has already been established. Accordingly, it is

reported that the new material is able to contribute to building of the eco-friendly CFC-free multilayer wiring formation technology.

In the future, study for the molecular-structure optimization and preservation stability will be made toward the furthermore reduction in permittivity and increase in mechanical strength of this borazine-silicon polymer material, development of the integration technology using the material will be made, and practical use of the material will be furthermore promoted through wiring tests.

The research presentation is scheduled in the following opportunities:

“2002 MRS Spring Meeting” in San Francisco started on 1<sup>st</sup>, April 2002, and “International SEMATECH Ultra Low k Workshop” in USA in June 2002.

4/4

## TECHNOLOGY Semiconductor

産総研 ボラジン-ケイ素ポリマー材料を用いた  
low-k膜を開発，誘電率2.1以下を実証

壺秀樹/編集部

産業技術総合研究所（産総研）環境調和技術研究部門の内丸祐子主任研究員は、ボラジンとケイ素化合物とが交互に連結されたネットワーク構造のポリマー（ボラジン-ケイ素ポリマー）を合成することに成功した。超先端電子技術開発機構（ASET）の井上正巳主幹研究員と共同で多層配線用層間膜材料への適用を検討した結果、誘電率2.1を示すことを実証した。また同材料を絶縁層のハードマスクに用いて低誘電率有機高分子材料の加工を行い、70nmノードプロセスに必要な層間膜の実効誘電率2.7を実現できることも実証した。

ボラジンとは、ホウ素と窒素が交互に結合し、連なった六員環化合物で、窒化ホウ素の原料となる。また、ケイ素化合物とは、ケイ素原子に有機基や酸素原子、窒素原子、ハロゲン原子などが結合した化合物。今回用いられたものは、シロキサンやカルボシラン化合物と呼ばれるものである。

周知のとおり、100nm以降のプロセスを睨んだlow-k膜の開発が日進月歩で進められているが、耐熱性や機械的強度が劣るため、量産プロセスへの適用にあたっては、周辺プロセスとのインテグレーションを十分検討しなくてはならないという課題がある。つまり、誘電率だけでなく、周辺プロセスとのインテグレーションに耐え得るクオリティの材料を開発することが焦眉の課題となっている。

今回、産総研が開発したボラジン-ケイ素ポリマーは、ボラジンとケイ素化合物とが交互に連結されたネットワーク構造のポリマーで、層間膜として用いれば誘電率2.1以下を実現できることが示されている。また、機械的強度、耐熱性も、層間膜としてのプロセスでの実用に耐え得る特性が示された、としている。

さらに、同ポリマーは、エッチング工程では、地球温暖化ガスであるフロン系ガスを必要としないため、環境フレンドリーな脱フロンの半導体プロセスを実現できる上、絶縁膜材料としての電気的特性、耐熱性、機械的特性に優れているだけでなく光学的特性も併せ持つため、光学材料としての用途も期待できる、としている。

## 誘電率2.1が可能

産総研では、世界で初めてボラジンとケイ素化合物とが交互に連結されたネットワーク構造のポリマーを開発

した。このボラジン-ケイ素ポリマーをASETと共同で薄膜化し、絶縁膜材料として検討したところ、同ポリマーは次々世代の半導体用層間絶縁膜材料として必要な2.1以下の誘電率を示すことを実証した。

## 機械的特性、耐熱性、光学的特性にも優れる

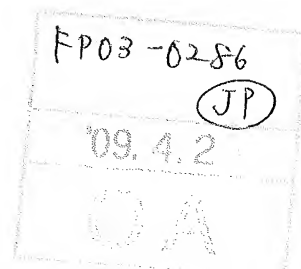
同材料をナノインデンテーション法（薄膜の機械的特性を評価する方法の一つで、測定しようとする薄膜に微小な針を一定荷重で押し付け、針のへこみ具合から薄膜の硬さや弾性率などの物性値を算出する方法）で評価したところ、硬度1.0Gパスカル、弾性率16Gパスカルと、絶縁膜の実用に耐える機械的特性を示した。

また代表的な耐熱性有機高分子材料であるポリイミドと、同材料の耐熱性を比べても、同材料は空気中で1%重量減少温度（物質の耐熱性を示すために用いられる指標の一つで、窒素ガスや空気を流しながら、室温から1000℃程度まで徐々に微量の物質を加熱していき、一定の重量減少が起きる温度で示す）が405℃、5%で564℃（ポリイミドはいずれも400℃台）と十分に高い安定性を有する。

さらに、同材料の屈折率1.46（観測波長633nm）は、光学材料として広く利用されているポリメチルメタクリレートの1.51よりもさらに小さな値を示している。そのため、絶縁膜材料としてのみならず、光学材料としての用途も期待できる、としている。

## 有機絶縁膜のハードマスク材料にも使える

同材料は、有機高分子絶縁膜と比較して水素・窒素混合ガスを用いたプラズマエッチングでのエッチング速度が十分に速い。代表的な有機高分子絶縁膜材料の一つで



本複製物は、特許庁が著作権法第42条第2項第1号の規定により複製したものです。  
取扱いにあたっては、著作権侵害とならないよう十分にご注意ください。

# TECHNOLOGY SEMICONDUCTOR

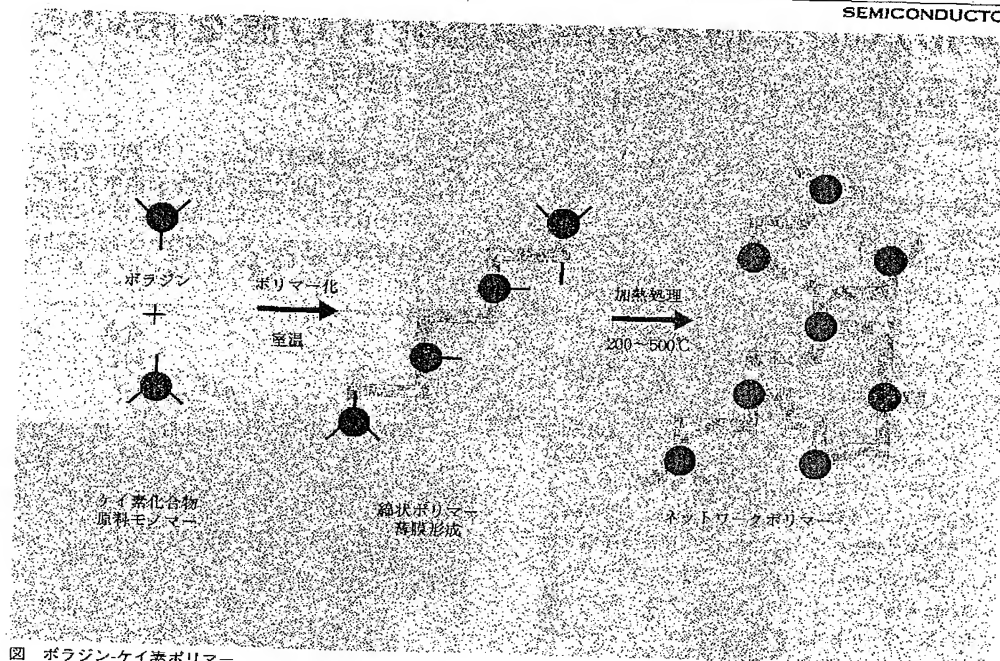


図 ボラジン-ケイ素ポリマー

あるSILK (The Dow Chemical) に対して、同材料は1/7以下のエッチング速度を示している。

そこで同材料を有機絶縁膜上に塗布して、エッチング試験を行ったところ、ハードマスク材としても有用であることが確認された。同材料は誘電率4のシリカなどの無機材料に比較して誘電率も大幅に低く、フロン系ガスをエッチングガスに用いることもないので、絶縁膜としてのみならず、理想的なハードマスク材料としても期待できる、としている。

## 環境フレンドリーなプロセス実現にも寄与

現在の層間絶縁膜のエッチングプロセスでは、地球温暖化係数が高いフロン系ガスが大量に使用されているため、温暖化対策のためにはフロン系ガスを必要としない層間絶縁膜材料やプロセスの実現が急務となっている。

その点、同材料は、塩素ガスで4000 Å/minという実用

的な速度でエッチングできることが実証された。塩素ガスは、現行のプロセスでメタル配線のエッチングガスに用いられており、回収技術が確立している。これにより、フロン系ガスをまったく使用せずに製造できる環境フレンドリーな脱フロンの多層配線技術構築に寄与しうるとしている。

今後は、このボラジン-ケイ素ポリマー材料のさらなる誘電率低減と機械強度増強に向けて、分子構造の最適化と保存安定化の検討を行うとともに、同材料を用いたインテグレーション技術を開発し、さらに配線試験を行い、実用化を推し進める方針である。

なお、今回の研究成果は、02年4月1日から米国サンフランシスコで開催される「米国材料学会“2002 MRS Spring Meeting”」および02年6月に米国で開催される「国際半導体技術フォーラム“International SEMATECH Ultra Low k Workshop”」で報告される予定である。